



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09148324 A**(43) Date of publication of application: **06 . 06 . 97**

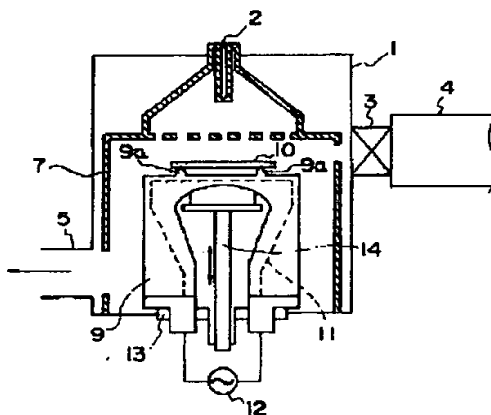
(51) Int. Cl.

H01L 21/318**H01L 27/108****H01L 21/8242**(21) Application number: **07307015**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**(22) Date of filing: **27 . 11 . 95**(72) Inventor: **TSUKUNE ATSUHIRO****(54) METHOD FOR FORMING SILICON NITRIDE FILM****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a silicon nitride film suitable for a dielectric of a capacitive device, by which the amount of oxygen existing in a silicon nitride film and at interface between substrate and silicon nitride film is decreased.

SOLUTION: A wafer is put in evacuated chamber 1 and heated to about 800°C. Dimethy-hydragin gas is supplied in the chamber 1. After enough eliminating the natural oxide film on the surface of the wafer 10, ammonia gas or monomethylhydrazine gas is supplied and the supply of the dimethylhydrazine gas is stopped. A silicon nitride film is formed on the wafer 10 in this way.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-148324

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/318		H 0 1 L	A
	27/108		27/10	6 5 1
	21/8242			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-307015

(22) 出願日 平成7年(1995)11月27日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 筑根 教弘

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

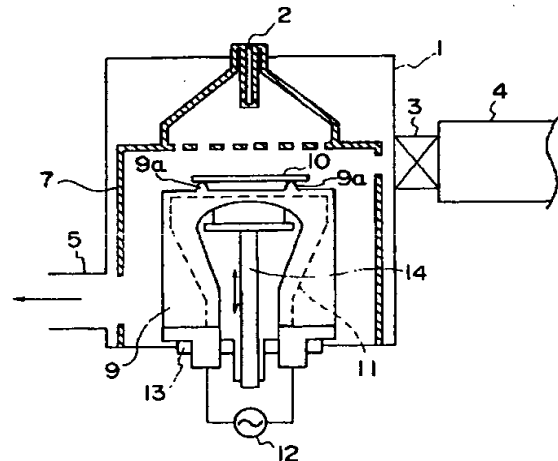
(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 シリコン窒化膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン窒化膜中及び基板とシリコン窒化膜との界面に存在する酸素の量を低減できて、容量素子の誘電体として好適なシリコン窒化膜を形成できるシリコン窒化膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 真空引きしたチャンバ1内にウェハ10を入れ、ウェハ10を約800℃に加熱して、チャンバ1内にジメチルヒドラジンガスを供給する。そして、ウェハ10の表面の自然酸化膜を十分除去した後、チャンバ1内にアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスを供給し、前記ジメチルヒドラジンガスの供給を停止する。これにより、ウェハ10上にシリコン窒化膜が形成される。



- 1 : チャンバ
- 2 : ガス供給口
- 5 : 排気口
- 9 : ヒータ
- 10 : ウェハ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にシリコン層を有する基板をチャンバ内に入れ、該チャンバ内にジメチルヒドラジンのガスを供給しつつ前記基板を加熱して前記シリコン層上の自然酸化膜を除去し、
続けて、前記チャンバ内にアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスを供給して前記基板上にシリコン窒化膜を形成することを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項2】 前記アンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスは、前記ジメチルヒドラジンガスとともに前記チャンバ内に供給し、前記ジメチルヒドラジンガスの供給を停止した後も、前記アンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスの供給を継続することを特徴とする請求項1に記載のシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項3】 前記基板の加熱温度は600乃至1000℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン窒化膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面にシリコン層を有する基板の上にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成方法に関し、特にDRAM (Dynamic Random Access Memory) の容量素子の誘電体として使用するシリコン窒化膜の形成に好適なシリコン窒化膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン窒化膜は、誘電率が高く、このためDRAMの容量素子を構成する誘電体材料として広く使用されている。従来、シリコン基板上にシリコン窒化膜を形成する場合は、まず、シリコン基板をフッ酸(HF)水溶液に浸漬して、基板表面の自然酸化膜を除去する。その後、水洗した後、基板を熱窒化装置のチャンバ内に入れる。そして、チャンバ内にアンモニアガスを供給するとともに基板を加熱して、基板表面のシリコンとアンモニアガス中の窒素とを反応させる。これにより、基板表面にシリコン窒化膜が形成される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のシリコン窒化膜の形成方法においては、フッ酸により基板表面の自然酸化膜を除去した後、フッ酸を洗い流すための水洗工程が必須であり、シリコン窒化膜を形成する前に基板の表面に再び自然酸化膜が形成されてしまう。このため、従来の方法においては、シリコン窒化膜中及びシリコン窒化膜と基板との界面に酸素が多く存在し、誘電率が高いシリコン窒化膜を得ることが困難である。

【0004】本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、シリコン窒化膜中及び基板とシリコン窒化膜との界面に存在する酸素の量を低減でき

て、容量素子の誘電体として好適なシリコン窒化膜を形成できるシリコン窒化膜の形成方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記した課題は、表面にシリコン層を有する基板をチャンバ内に入れ、該チャンバ内にジメチルヒドラジンのガスを供給しつつ前記基板を加熱して前記シリコン層上の自然酸化膜を除去し、続けて、前記チャンバ内にアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスを供給して前記基板上にシリコン窒化膜を形成することを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法により解決する。

【0006】本発明においては、基板を入れたチャンバ内にジメチルヒドラジン $\{ (CH_3)_2 N_2 H_2 \}$ のガスを供給し、前記基板の表面の自然酸化膜(シリコン酸化膜)を還元することにより除去する。その後、前記チャンバ内にアンモニア (NH_3) 又はモノメチルヒドラジン $\{ (CH_3) N_2 H_3 \}$ のガスを供給してシリコン窒化膜を形成する。

【0007】このように、本発明においては、チャンバ内で自然酸化膜を除去した後、続けてチャンバ内でシリコン窒化膜を形成するので、水洗等の工程が不要であり、自然酸化膜の再形成を回避できる。これにより、シリコン窒化膜中及びシリコン窒化膜と基板との界面の酸素量を著しく低減できる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、添付の図面を参照して説明する。図1は本発明のシリコン窒化膜の形成方法の実施の形態において使用する熱窒化装置を示す模式図である。チャンバ1には、ガス供給口2、ゲートバルブ3及び排気口5が設けられており、ガス供給口2はジメチルヒドラジンガス供給手段(図示せず)及びアンモニアガス供給手段(図示せず)に接続されている。また、ゲートバルブ3はウェハ搬入・搬出装置4に連結されており、ウェハ(シリコン基板)10の搬入・搬出時に開閉する。更に、排気口5は排気ポンプ(図示せず)に連結されている。

【0009】チャンバ1内にはインナージャケット7が配設されており、このインナージャケット7の内側に断面11のようなヒータ9が配置されている。このヒータ9の上面には突起9aが設けられており、この突起9a上にウェハ10を搭載するようになっている。ヒータ9は電源12から電力を供給されてウェハ10を加熱することができる。また、ウェハ10は搬入及び搬出時に、チャンバ1の外側に設けられた駆動装置(図示せず)によりリフター14を駆動して上下方向に移動するようになっている。なお、チャンバ1の下部にはインシュレータ13が配設されており、ヒータ9とチャンバ1とを電氣的に絶縁している。

【0010】以下、上述の装置を使用した本発明のシリ

コン窒化膜の形成方法の実施形態について説明する。まず、真空引きしたチャンバ1内に、ウェハ搬入・搬出装置4からゲートバルブ3を介してウェハ10を入れ、このウェハ10をヒータ9上に載置する。そして、電源12からヒータ9に電力を供給して、ウェハ10を600～1000℃に加熱する。

【0011】次に、ガス供給口2を介してチャンバ1内にジメチルヒドラジンのガスを10～500 sccmの流量で供給し、チャンバ1内をジメチルヒドラジンを含む雰囲気にする。このとき、チャンバ1内の圧力はジメチルヒドラジンの蒸気圧(約150Torr)以下、より好ましくは130Torr以下とする。これにより、ウェハ10の表面の自然酸化膜が還元されて除去される。

【0012】なお、ジメチルヒドラジンガスによりウェハ10の表面の自然酸化膜が十分に除去されるまでの時間は、ウェハ10の温度、ガスの圧力及びガス流量等に関係する自然酸化膜のエッチング速度により決定される。ウェハ10の温度が500℃未満であると、自然酸化膜を十分に除去することができない。このため、自然酸化膜を除去する際には、ウェハ10を500℃以上に加熱することが必要である。

【0013】また、一般的にジメチルヒドラジンは水分を含んでおり、このため自然酸化膜が除去される一方で、新たに基板表面のシリコンと水分中の酸素とが反応してシリコン酸化物が形成される。しかし、還元される酸化物量のほうが形成される酸化物の量よりも多いので、ウェハ10の表面のシリコン酸化物の量は極めて少なくなる。

【0014】次に、ウェハ10の表面の自然酸化膜を十分除去した後、チャンバ1内にアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスを100 sccm～10 slmの流量で供給し始め、ジメチルヒドラジンガスの供給を停止する。そして、ウェハ10上にシリコン窒化膜を所望の厚さに形成した後、アンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスの供給を停止する。これにより、本形態に係るシリコン窒化膜の形成方法が完了する。

【0015】なお、シリコン窒化膜の膜厚は主にウェハ10の加熱温度に関係し、ウェハ10の温度が600℃未満であると効果的にシリコン窒化膜を形成することができない。ウェハ10の温度が高いほどシリコン窒化膜の膜厚は厚くなるが、ウェハ10を1000℃を超える温度に加熱すると、ウェハ10に作製されているデバイスにダメージを与えるおそれがある。このため、シリコン窒化膜を形成する際のウェハ10の加熱温度は600～1000℃とすることが好ましい。

【0016】本実施形態では、上述の如く、チャンバ1内でジメチルヒドラジンガスによりウェハ10上の自然酸化膜を完全に除去した後、続けてウェハ10上にシリコン窒化膜を形成するので、シリコン窒化膜中及びウェハ10とシリコン窒化膜との界面に存在する酸素の量を

著しく低減することができる。なお、本実施形態において、ジメチルヒドラジンガスの供給開始と同時にあるいはやや遅れて、アンモニア又はモノメチルヒドラジンガスの供給を開始してもよい。また、ジメチルヒドラジンのガスの供給を停止してチャンバ1内のジメチルヒドラジンガスを十分に排気した後、アンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスの供給を開始してもよい。要するに、ジメチルヒドラジンガスによりウェハ表面の自然酸化膜を十分に除去した後、ジメチルヒドラジンガスの供給を停止し、その後、シリコン窒化膜が所望の厚さに形成されるまでアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスをチャンバ1内に供給すればよい。

【0017】ジメチルヒドラジンガスの供給停止前にチャンバ1内へのアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスの供給を開始した場合は、ウェハ10の表面の酸化膜が除去される一方で、ウェハ10上にシリコン窒化物が形成される。しかし、ジメチルヒドラジンガスによる還元力が強いので、前記シリコン窒化物はすぐに還元されて除去される。

【0018】以下、本実施形態により実際にウェハ上にシリコン窒化膜を形成し、シリコン窒化膜の形成状況を調べた結果について説明する。まず、図1に示す装置を使用し、真空引きしたチャンバ1内にウェハ10を搬入し、該ウェハ10をヒータ9上に載置した。ウェハ10の表面には自然酸化膜が約1.5nmの厚さに形成されていた。次に、ヒータ9に通電して、ウェハ10を約800℃に加熱した。

【0019】その後、ガス供給口2を介してチャンバ1内にジメチルヒドラジンガスを約1分間供給した。このときのジメチルヒドラジンガスの流量は100 sccm、圧力は100Torrである。次に、ジメチルヒドラジンガスの供給を継続したまま、チャンバ1内にアンモニアガスを、流量が500 sccm、圧力が100Torrの条件で供給した。そして、アンモニアガスの供給を開始してから数秒後(～10秒以内)に、ジメチルヒドラジンガスの供給を停止した。

【0020】次いで、ジメチルヒドラジンガスの供給を停止してから約1分後に、アンモニアガスの供給を停止した。そして、チャンバ1からウェハ10を取り出してシリコン窒化膜の厚さを調べた。その結果、ウェハ10にはシリコン窒化膜が約1.4nmの厚さに形成されていた。図2は、横軸に結合エネルギーをとり、縦軸に光電子強度{N(E)/E}をとって、上述の方法によりシリコン窒化膜を形成したウェハの表面をXPS(X線光電子分光法)分析した結果を示す図、図3は、従来方法によりシリコン窒化膜を形成したウェハの表面をXPS分析した結果を示す図である。これらの図2、3に示すように、本実施形態によりシリコン窒化膜を形成したウェハ(図2参照)では、SiNのピークが大きく、SiO₂のピークが小さい。すなわち、本実施形態により

5

処理したウェハには酸素の量が少ない高品質のシリコン窒化膜が形成されていることを確認することができた。一方、従来方法により処理したウェハ（図3参照）では、 SiO_2 のピークが大きく、 SiN のピークが図2に比べて極めて小さい。すなわち、従来方法では、酸素量が少なく高品質のシリコン窒化膜を形成することができなかった。

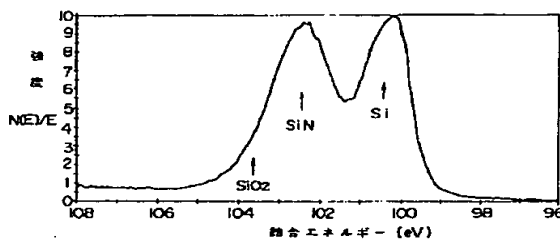
【0021】以下、本発明をDRAMの容量素子に適用した例を示す。図4（a）、（b）は、いずれもDRAMの容量素子を示す断面図である。図4（a）において、電極21は例えばウェハの表面に形成された不純物拡散領域であり、この電極21上にはシリコン窒化（ SiN ）膜22とシリコン酸化（ SiO_2 ）膜23とが積層されている。そして、シリコン酸化膜23上には多結晶シリコンからなる電極24が形成されている。

【0022】また、図4（b）において、電極26は例えばウェハの表面に形成された不純物拡散領域であり、この電極26上にはシリコン窒化膜27とタンタルオキサイド（ Ta_2O_5 ）膜28とが積層されている。そして、タンタルオキサイド膜28上には多結晶シリコンからなる電極29が形成されている。このように構成された容量素子において、電極21（又は電極26）を形成した後、前述の本実施形態によりシリコン窒化膜22（又はシリコン窒化膜27）を形成する。その後、シリコン窒化膜22（又はシリコン窒化膜27）上に、周知の方法によりシリコン酸化膜23（又はタンタルオキサイド膜28）を形成し、次いで、シリコン酸化膜23（又はタンタルオキサイド膜28）上に、周知の方法により、多結晶シリコン電極24（又は、電極29）を形成する。

【0023】このようにして形成された容量素子は、シリコン窒化膜22、27及びタンタルオキサイド膜28の誘電率が高いため大容量化及び高耐压化が可能であるとともに、リーク電流を低減することができて、DRAMのより一層の高性能化が達成できる。

【0024】

【図2】



6

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基板を入れたチャンバ内にジメチルヒドラジンのガスを供給して前記基板表面のシリコン層の上の自然酸化膜を除去した後、続けて前記チャンバ内にアンモニア又はモノメチルヒドラジンのガスを供給して前記シリコン層上にシリコン窒化膜を形成するので、シリコン窒化膜中及びシリコン窒化膜と前記シリコン層との界面に存在する酸素量が極めて少なく、誘電率が高い高品質のシリコン窒化膜を形成することができる。これにより、DRAMの容量素子の高性能化が図れるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシリコン窒化膜の形成方法の実施の形態において使用する熱窒化装置を示す模式図である。

【図2】本発明の実施形態によりシリコン窒化膜を形成したウェハの表面をXPS分析した結果を示す図である。

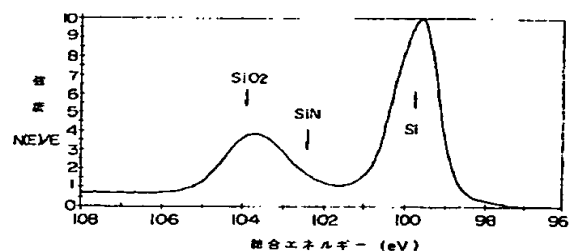
【図3】従来方法によりシリコン窒化膜を形成したウェハの表面をXPS分析した結果を示す図である。

【図4】（a）、（b）は、いずれもDRAMの容量素子を示す断面図である。

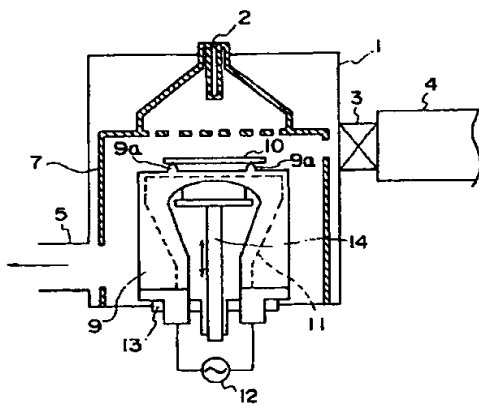
【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2 ガス供給口
- 3 ゲートバルブ
- 4 ウェハ搬入・搬出装置
- 5 排気口
- 7 インナージャケット
- 9 ヒータ
- 10 ウェハ
- 11 ヒータ中心部の断面線
- 14 ウェハリフター
- 21, 24, 26, 29 電極
- 22, 27 シリコン窒化膜
- 23 シリコン酸化膜
- 28 タンタルオキサイド膜

【図3】



【図 1】



- 1 : チャンバ
2 : ガス供給口
5 : 排気口
9 : ヒータ
10 : ウェハ

【図 4】

